



1FW

PATENT
Docket No. H 5265 US

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re: Application of
Hackbarth et al.

Serial No. 10/796,681

Filed: 03/09/2004

TITLE: UV-CURING ANTI-FINGERPRINTING COATINGS

Confirmation No. 2641

Examiner: Mei Q. Huang

Art Unit: 1713

CERTIFICATE OF MAILING

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the U.S. Postal Service as first class mail in an envelope addressed to: Commissioner for Patents, Alexandria VA 22313-1450, on October 31, 2005.

October 28, 2005
Date

Signature of certifier

Mary Lynne Carlisle

Typed or printed name of certifier

PRIORITY DOCUMENT

P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Enclosed is a certified copy of DE 101 44 531.8, filed 09/11/2001, which is the priority document of Application No. 10/796,681 filed 03/09/2004.

Respectfully submitted,

Mary K. Cameron
(Reg. No. 34,789)
Attorney for Applicants
(248) 589-4672

Henkel Corporation
Patent Law Department
2200 Renaissance Boulevard, Suite 200
Gulph Mills, PA 19406

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT**



10,796,681

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

BEST AVAILABLE COPY

Aktenzeichen: 101 44 531.8

Anmeldetag: 11. September 2001

Anmelder/Inhaber: Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien,
40589 Düsseldorf/DE

Bezeichnung: UV-härtende anti-fingerprint Beschichtungen

IPC: C 09 D, B 32 B, B 05 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 4. März 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Henkel KGaA
Dr. Kann/HC
07.09.2001

P a t e n t a n m e l d u n g

H 5265

"UV-härtende anti-fingerprint Beschichtungen"

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Schmutz abweisenden Funktionsbeschichtungen für Metalloberflächen insbesondere Aluminium- oder Edelstahloberflächen sowie dafür geeignete Beschichtungsmittel.

Im Haushalt, im Sanitärbereich, im Klinikbereich sowie in der Lebensmittel verarbeitenden und der pharmazeutischen Industrie werden eine Vielzahl von Apparaten, Geräten und Maschinen aus Metall, insbesondere Edelstahl oder Aluminium, eingesetzt. Wegen seiner hohen Korrosions-beständigkeit wird dabei z.B. Edelstahl bevorzugt verwendet. Häufig wird dieser oberflächlich poliert oder gebürstet und ohne zusätzliche Beschichtungen eingesetzt. Weiterhin werden auch im Architekturbereich, beim Innenausbau von Gebäuden, im Möbelbau sowie bei Schmuckanwendungen eine Vielzahl metallischer Teile der unterschiedlichsten Zusammensetzungen eingesetzt. Dabei wird auch in diesen Fällen die metallische Oberfläche häufig oberflächlich poliert, gebürstet oder anderweitig mit Oberflächenmustern versehen und ohne Aufbringung weiterer Beschichtungen eingesetzt.

In dieser Form ist die Metalloberfläche sehr anfällig gegenüber Anschmutzungen durch Staub, Lebens- und Reinigungsmittel oder durch Fingerabdrücke ("fingerprints"). Zur Verbesserung der Kratzfestigkeit der Oberfläche bzw. zum Vermeiden von Anschmutzungen sind bereits eine Reihe von Oberflächenbehandlungen von Metallen vorgeschlagen worden. Hierbei handelt es sich sowohl um Lackierverfahren mit lösungsmittelbasierten und mit wässrigen Systemen, z.B. mit wässrigen elektrophoretisch abscheidbaren Tauchlacken, oder um Pulverbeschichtungen. Diese Beschichtungen sollen das Anschmutzverhalten

sowie die Kratzfestigkeit der Oberfläche verbessern. Nachteile der Verfahren sind z.B. die Aushärtungsbedingungen wie Zeit, Temperatur sowie die daraus sich ergebenden Anlagenabmessungen. Außerdem sind Verformungen der Gegenstände häufig nicht möglich, ohne die Oberflächenbeschichtung zu zerstören.

Die DE 199 57 325 und die DE 199 52 323 beschreiben Beschichtungsmittel für Metalle oder Kunststoffe, die thermisch härtend sind und auf wässrigen Solen aus Silizium-organischen Verbindungen basieren. Die EP 1 036 829 behandelt UV-vernetzbare Beschichtungsmittel für Metalle und leitfähige Kunststoffe, beschreibt jedoch nur wässrige Systeme, die auf elektrisch leitenden Substraten durch Elektrotauchlackierung aufgetragen und anschließend zunächst bei erhöhter Temperatur getrocknet, danach unter UV-Licht nachvernetzt werden.

Die JP-A-07/171496 und JP-A-04/150976 (1992) beschreiben thermisch härtende Überzüge auf Edelstahl, die aus Polyesterharzen und Silikat- bzw. Melaminharz erzeugt werden. Die JP 10/228446 und EP-0 789 065 beschreiben spezielle UV-vernetzende Lacksysteme im wesentlichen zur Holzbeschichtung, die in Schichten oberhalb von 20 oder 30 µm aufgetragen werden.

Obwohl also zu UV-vernetzenden Beschichtungsmitteln ein umfangreicher Stand der Technik existiert, ist das Problem der Beschichtung mit dünnen Schichtdicken zur Vermeidung von Anschmutzungen von Metall oder auch Kunststoffsubstraten noch nicht gelöst. Dabei soll ein gutes Schmutz abweisendes Verhalten und die Kratzfestigkeit der beschichteten Oberfläche gegeben sein, außerdem soll die natürliche Optik insbesondere von gebürsteten oder anderweitig strukturierten Metalloberflächen erhalten bleiben. Über diese Erfordernisse werden im Stand der Technik keine Ausführungen gemacht. Weiterhin ist ein Energie sparendes, schnelles und Umwelt schonendes Verfahren zum Beschichten gefordert, um auch große Oberflächen wirtschaftlich beschichten zu können. Eine weitere Anforderung ist es, die beschichteten Gegenstände verformen zu können, ohne dass die Beschichtung beeinträchtigt wird. Es bestand also die Aufgabe, für diese Zwecke ein lösemittelfreies, dünnes Beschichtungssystem zur Verfügung zu

stellen, das eine hohe Kratzfestigkeit und chemische Beständigkeit gegen alkalische und saure Reiniger aufweist, wie sie im Haushalts- und Gewerbebereich oder in der lebensmittelverarbeitenden Industrie eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäße Lösung der Aufgabe wird dadurch erreicht, dass ein durch energiereiche Strahlung vernetzendes lösemittelfreies flüssiges Überzugsmittel zur Verfügung gestellt wird, das in einem Temperaturbereich von 0 bis 90°C, bevorzugt 15 bis 70°C, eine Viskosität kleiner als 1000 mPas aufweist, enthaltend

- a) 40 bis 90 Gew.-% mindestens eines oligomeren, linearen oder verzweigten Epoxy- Polyester-, Polyether- und /oder Urethan(meth)acrylats ,
- b) 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-%, mindestens einer monofunktionellen flüssigen (Meth)acrylat- oder Di-, Tri- oder Poly(Meth)acrylatverbindung, und
- c) 0,1 bis 20 Gew.-% saure Gruppen enthaltende Methacrylatverbindungen,
- d) gegebenenfalls 0 bis 30 Gew.-% eines weitere funktionelle Gruppen enthaltenden Di- oder Tri-Alkoxysilans,
- e) 0,1 bis 20 Gew% lacktechnische Hilfsstoffe wie Haftvermittler, Verlaufsmittel, Entschäumer und / oder Lichtschutzmittel sowie Fotoinitiatoren.

Das erfindungsgemäße Überzugsmittel wird bevorzugt zur Verwendung als Beschichtungsmittel von metallischen Oberflächen mit dünnen hydrolysefesten, reinigungsfesten und kratzfesten Beschichtungen eingesetzt. Ein weiterer Gegenstand betrifft die Verwendung des erfindungsgemäßen Überzugsmittels, wobei das Überzugsmittel anti-bakteriell ausgerüstet ist.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft ein Verfahren zum Beschichten von metallischen Oberflächen, wobei das Substrat gegebenenfalls zuerst gereinigt und entfettet, danach das erfindungsgemäße Überzugsmittel in einer Schichtstärke von 0,5 bis 20 µm aufgetragen, und schließlich der Überzug mittels energiereicher Strahlung vernetzt wird. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung besteht in einem Verfahren zur Beschichtung von solchen Oberflächen, bei dem die beschichtete

Oberfläche vor dem Vernetzungsschritt mit einer abziehbaren, folienförmigen Schutzschicht versehen wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren und das erfindungsgemäße Überzugsmittel sind insbesondere zur Verwendung für Oberflächen aus Eisenwerkstoffen, Stahl und legiertem Stahl, Leichtmetallen wie Aluminium, Magnesium, Titan, Buntmetallen, wie Kupfer, Zink, Zinn oder Edelmetallen, wie Gold, Silber, oder deren Legierungen geeignet. Dabei kann diese Oberfläche geschliffen, gebürstet, poliert, elektrochemisch behandelt oder elektrolytisch beschichtet, z.B. cadmiert, verchromt oder vernickelt sein. Auch metallisierte Kunststoffoberflächen sind geeignet. Das Substrat kann eine beliebige Form aufweisen, es liegt jedoch bevorzugt in Form von Platten, Bändern oder Rollen vor.

Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel enthalten polymerisierbare, ungesättigte Doppelbindungen enthaltende Oligomere, wie beispielsweise Polyester- oder Polyetheroligomere mit seitenständigen oder endständigen (Meth)acrylgruppen, oder bevorzugt (Meth)acrylat-funktionelle aliphatische, cycloaliphatische und/oder aromatische Epoxidverbindungen oder Polyurethanoligomeren mit reaktiven (Meth)acrylatgruppen. Diese Oligomere sollen mindestens zwei funktionelle ungesättigte Doppelbindungen aufweisen und haben im allgemeinen ein Molekulargewicht zwischen 500 und 15000. Sie sind kommerziell erhältlich. Die Menge beträgt 40 bis 90, insbesondere 45 bis 85 Gew.%, wobei auch Gemische verschiedener Oligomere möglich sind.

Weiterhin sollen in dem Überzugsmittel mindestens ein mono-, di-, tri- oder polyfunktionelles ungesättigtes niedermolekulares (Meth)acrylat enthalten sein, wobei einzelne Verbindungen oder Gemische vorliegen können. Beispiele für solche Verbindungen sind: ggf. alkoxylierte Alkandiol- oder Alkantriol(meth)acrylate wie 1,3-Butylenglykoldi(meth)acrylat, 1,4-Butandioldi(meth)acrylat, 1,6-Hexandioldi(meth)acrylat, Trialkylenglykoldi(meth)acrylat, Polyalkylenglykoldi(meth)acrylat, Tetraalkylenglykoldi(meth)acrylat, Neopentylglykoldi(meth)acrylat, Glycerinalkoxy tri(meth)acrylat, alkoxyliertes Neopentylglykoldi(meth)acrylat; (Meth)acryl-Epoxidverbindungen, wie Bisphenol-A-Epoxid-di(meth)acrylat; Polyhydroxy(meth)

acrylate wie Pentaerythritoltri(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Trisalkoxy-Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Di-trimethylolpropan-tetra(meth)acrylat, Penta erythritoltetra(meth)acrylat, Tris-(2-hydroxyalkyl)isocyanurat-tri(meth)acrylat, Dipentaerythritoltetra(meth)acrylat, Dipentaerythritolpenta(meth)acrylat, Dipentaerythritolhexa(meth)acrylat, wobei alkylen ethylen, propylen oder butylen und alkoxy, ethoxy, 1,2- oder 1,3-propoxy oder 1,4-butoxy bedeuten.

Als monofunktionelle Acrylatverbindungen können beispielsweise die folgenden (Meth)acrylate verwendet werden: lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl (meth)acrylate wie n-/iso-Alkyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, 4-tert.-Butyl cyclohexyl(meth)acrylat, Dihydrocyclopentadienyl(meth)acrylat, Tetrahydrofurfuryl (meth)acrylat, Isobornyl(meth)acrylat, Allyl(meth)acrylat, Mono(meth)acryloylalkyl phthalat, -succinat oder -maleinat; Alkandiolmono(meth)acrylate, wie Hydroxy-propyl(meth)acrylat, Polyalkylenglykol(meth)acrylat, Monoalkoxytrialkylenglykol-(meth)acrylat, 2,3-Epoxypropyl(meth)acrylat; aromatische (Meth)acrylate wie Nonylphenol(meth)acrylat, 2-Phenoxyalkyl(meth)acrylat; Acrylamide wie N,N-Di-alkyl(meth)acrylamid, N,N-Dialkylaminoalkyl(meth)acrylamid. Weiterhin sind auch anteilsweise Vinylether einsetzbar, wie z.B. Vinylethylether, Vinylpropylether, Vinylisobutylether, Vinyldodecylether, Butandiol-1,4-divinylether, Diethylenglykol-divinylether, Hydroxybutylvinylether. Die monomeren Acrylatverbindungen können einzeln oder als Gemisch vorliegen, wobei die Gesamtmenge zwischen 5 bis 60 insbesondere zwischen 15 bis 50 Gew.-% betragen soll.

Weiterhin können die Überzugsmittel auch Di- oder Tri-Alkoxysilane mit weiteren organofunktionellen Gruppen enthalten. Beispiele dafür sind Aminopropyltri-alkoxysilan Bis-(trialkoxysilylpropyl)amin, Hydroxyethyltrialkoxysilan, Carboxy-propyltrialkoxysilan, Vinyltrialkoxysilan wobei alkoxy jeweils für methoxy, ethoxy, propoxy oder butoxy steht. Die Menge soll vorzugsweise zwischen 0 bis 15 Gew.-% betragen.

Bevorzugt sollen die Überzugsmittel saure Gruppen aufweisende (Meth)-acrylatverbindungen enthalten, die eine, zwei oder mehrere (Meth)acrylgruppen aufweisen und zusätzlich saure funktionelle Reste enthalten. Die Menge dieser

Komponente soll zwischen 0,1 und 20 Gew.-% liegen, bevorzugt zwischen 0,5 und 10 Gew.-%. Beispiele für solche sauren funktionellen Gruppen sind Carboxylgruppen, Phosphor- oder Phosphonsäuregruppen, Sulfonsäuregruppen sowie deren Derivate, wie z.B. Ester. Insbesondere phosphorsaure Gruppen sind bevorzugt.

Als Fotoinitiatoren können die bekannten bevorzugt radikalischen Initiatoren eingesetzt werden, wie beispielsweise 2-Benzyl-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)-butanon-1, Benzildimethylketal-dimethoxyphenylacetophenon, α -Hydroxybenzylphenylketon, 1-Hydroxy-1-methylethyl-phenylketon, Oligo-2-Hydroxy-2-methyl-1-(4-(1-methylvinyl)phenyl)propanon, Benzophenon, Methyl-orthobenzoylbenzoat, Methylbenzoylformat, 2,2-Diethoxyacetophenon, 2,2-di-sec. Butoxyacetophenon, p-Phenylbenzophenon, 2-Isopropylthioxanthon, 2-Methyl-anthrachinon, 2-Ethylanthrachinon, 2-Chloranthrachinon, 1,2-Benzanthrachinon, Benzil, Benzoin, Benzoinmethylether, Benzoinisopropylether, α -Phenylbenzoin, Thioxanthon, Diethylthioxanthon, 1,5-Acetonaphthalin, 1-Hydroxycyclohexyl-phenylketon, Ethyl-p-dimethylaminobenzoat. Diese können einzeln oder im Gemisch verwendet werden oder mit weiteren Radikalinitiatoren vom Peroxydtyp oder aminischen Beschleunigern kombiniert werden.

Neben den vorgenannten Bindemitteln enthält das erfindungsgemäße Überzugsmittel noch geringe Mengen von Additive, die beispielsweise Verlaufeigenschaften, Filmbildung, Haftung oder Beständigkeit der Überzugsmittel vorteilhaft beeinflussen. Beispiele hierfür sind Verlaufsmittel, wie fluorierte Polysiliconglykole, Silikonglykole, Polyether-Polysiloxancopolymere. Als Lichtschutzmittel können die bekannten Mittel auf Basis von sterisch gehinderten Aminoverbindungen eingesetzt werden.

Weiterhin können Farbstoffe, optische Aufheller und/oder Pigmente als Additive im Überzugsmittel enthalten sein. Farbstoffe sind solche auf Basis organischer Farbstoffe, die im Überzugsmittel löslich sind. Diese bilden nach dem Aushärten des Films gefärbte transparente Überzüge und können zusammen mit der Substratoberfläche spezielle optische Effekte hervorrufen. Optische Aufheller sind

solche Verbindungen, die UV-Strahlung absorbieren und im sichtbaren Licht wieder abstrahlen, beispielsweise ausgewählt aus den Triazinderivaten. Unter Pigmenten werden organische oder anorganische bunte oder unbunte Pigmentzubereitungen verstanden, wie Eisenoxidpigmente, Titandioxidpigmente, Ruß, Chinacrydon- oder Phthalocyaninpigmente. Diese müssen homogen im Überzugsmittel verteilt sein. Dabei muss die Teilchengröße wesentlich unterhalb der beabsichtigten Schichtdicke liegen, bevorzugt unterhalb von 1 µm. Es kann vorteilhaft sein diese Bestandteile in Anteilen der flüssigen Acrylatverbindungen vor der Zugabe zum Überzugsmittel zu dispergieren.

Weiterhin können auch mikronisierte Füllstoffe wie z.B. Kieselsäure, Aluminiumoxid, Titandioxid oder Bariumsulfat eingesetzt werden. Diese sind weiß, farblos oder opak/transparent und werden in feindispersierter Form eingesetzt. Sie können je nach Menge und Typ die Oberflächenhärte, Struktur und Kratzfestigkeit der Beschichtung beeinflussen. Die Menge der Hilfsstoffe soll zwischen 0,1 bis 20 Gew.-% betragen, bevorzugt 0,5 bis 15 Gew.-%.

Darüber hinaus können in einer bevorzugten Ausführungsform antibakteriell oder biozid wirkende Verbindungen im Überzugsmittel enthalten sein. Es handelt sich dabei beispielsweise um organische Substanzen, wie Bioguanidine, substituierte Benzalkoniumhalogenide, Alkyl-Polyvinylpyridine, Betaine oder um anorganische Verbindungen, wie Silbersalze oder feinverteilte Silberpartikel im Teilchengrößenbereich von wenigen nm. Die Menge soll 0,1 bis 5 Gew.-% betragen. Sie ist von der Wirksamkeit der eingesetzten Substanz abhängig. Diese Verbindungen werden im Überzugsmittel eingearbeitet und bei der Vernetzungsreaktion nicht zerstört. Sie führen zu langfristig antibakteriell wirkenden Oberflächen.

Die Bestandteile des erfindungsgemäßen Überzugsmittels können nach bekannten Verfahren gemischt werden. Dabei kann es zweckmäßig sein feste Komponenten in niedrigviskosen Komponenten zu lösen oder z. B. bei Pigmenten zu dispergieren. Um eine Lagerstabilität sicherzustellen kann es bei speziellen reaktiven Bestandteilen günstig sein, diese in niedrigviskosen Komponenten vor

der Zugabe zum Überzugsmittel vorzumischen und eine mögliche Reaktion zu begrenzen.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann für die im Verfahren zu beschichtenden Gegenstände angepasst werden. Je nach dem Bearbeitungszustand wird das Substrat einem Reinigungsschritt unterworfen, der im Tauchen, Spritzen, Hochdruck- oder Injektionsspritzen oder mit Unterstützung von Ultraschall oder Elektrolyse durchgeführt werden kann. Dabei werden Staubpartikel, Oxidschichten, anhaftende Rückstände oder fettige/ölige Substanzen aus dem Herstellverfahren entfernt. Zur Reinigung können die bekannten, bevorzugt wässrigen Reinigungsmittel eingesetzt werden. Nach der Reinigung wird die Oberfläche mit Wasser gespült, getrocknet und dann unmittelbar weiterverarbeitet. Bevorzugt wird vor der Beschichtung mit dem erfindungsgemäßen Überzugsmittel keine weitere Vorbehandlung durchgeführt, insbesondere kein Primer aufgetragen.

Das Substrat kann mit der bekannten Applikationsmethoden mit dem Überzugsmittel versehen werden. Werden geformte oder profilierte Teile beschichtet, sind vorzugsweise die in der Lackiertechnik gebräuchlichen Spritzsysteme wie z.B. airless, air-assisted oder elektrostratisch unterstützte Spritzverfahren geeignet, oder auch der manuelle Pinselauftrag. In besonders bevorzugter Weise wird das Beschichtungsmittel auf eine ebene Werkstück- bzw. Metallbandoberfläche durch Fluten/Abquetschen, Spritzen/Abquetschen, geeignete Abstreifer- oder Walzapplikationen aufgebracht. Dabei soll die Viskosität des Überzugsmittels bei der Applikation unterhalb von 1000 mPas, bevorzugt unter 300 mPas liegen (gemessen im Kegel-Platte-Viskosimeter).

Die Schichtdicke des Überzugsmittels beträgt im allgemeinen 0,5 bis 20 μm , insbesondere 1 bis 10 μm , besonders bevorzugt bis zu 5 μm .

Die Applikation des Überzugsmittels geschieht im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 0 und 90°C, bevorzugt 15 und 70°C. Danach wird der Überzug durch energiereiche Strahlung, wie zum Beispiel UV-Strahlung, Elektronenstrahlung

oder γ -Strahlung vernetzt. Die Elektronenstrahlung soll Energiewerte zwischen 150 und 350 keV aufweisen. Bevorzugt ist eine Vernetzung durch UV-Strahlung, insbesondere mit einer Wellenlänge von 150 bis zu 800 nm, besonders bevorzugt zwischen 200 und 450 nm. Entsprechende Strahlungsquellen sind dem Fachmann bekannt. Die Strahlungsintensität und die Dauer der Bestrahlung hängen von den Verfahrensbedingungen ab, z.B. Abstand der Strahlungsquelle oder relative Bewegung zwischen Quelle und Substrat. Die Dauer liegt jedoch im allgemeinen unter 60 sec, bevorzugt zwischen 0,001 und 30 sec. Die jeweiligen Anlagenparameter können vom Fachmann durch einfache Anpassung bestimmt werden.

In einer besonderen Verfahrensausführung kann der Anteil an Sauerstoff in der Zone oberhalb des zu vernetzenden Substrats reduziert werden. Hierbei soll er insbesondere unterhalb von 3000 ppm liegen, bevorzugt unter 1000 ppm. Das kann beispielsweise durch teilweisen oder vollständigen Austausch der in der Vernetzungszone vorhandenen Umgebungsluft durch inerte Gase geschehen, z.B. Argon, Stickstoff, CO_2 oder Gemische davon. Ein Vorteil dieser Verfahrensausführung liegt darin, dass die benötigte Konzentration an Fotoinitiator im Überzugsmittel verringert werden kann.

Eine weitere Ausführungsform der Erfindung umfasst den zusätzlichen Schritt, dass nach dem Auftragen des Überzugsmittels zunächst eine für die verwendete energiereiche Strahlung durchlässige Folie auf das Substrat aufgebracht wird. Es ist möglich, räumlich geformte Substrate mit einer solchen Folie zu versehen, jedoch ist es bevorzugt, dass das Substrat als Platte oder Band vorliegt. Bevorzugt wird ein maschinelles Auftragsverfahren durchgeführt. Dabei kann beispielsweise die reißfeste Folie von einer Vorratsrolle abgezogen und mittels einer Walze blasenfrei auf die Substratoberfläche aufgetragen werden. Nach diesem Verfahrensschritt wird das Überzugsmittel unter der Folie durch Strahlung vernetzt. Ein Vorteil dieses Verfahrens liegt darin, dass unter der Folie die Aushärtung unter inerten Bedingungen erfolgt, d.h. insbesondere unter Sauerstoffausschluss.

Die Folie besteht beispielsweise aus Polyethylen, Polypropylen, PET oder Gemischen davon. Sie ist gefärbt oder bevorzugt transparent. Die Folie soll nicht mit dem Überzugsmittel reagieren. Sie ist reißfest, so dass sie in einem späteren Verarbeitungsschritt durch Abziehen von der Substratoberfläche entfernt werden kann. Das kann auch beim Endverbraucher geschehen, so dass die Folie als Schutz für den Gegenstand bei Weiterverarbeitung und/oder Transport dienen kann.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Überzugsmittel führt zu beschichteten Substraten, insbesondere metallischer Art, die eine dünne Oberflächenbeschichtung aufweisen. Dabei sind spezielle optische Effekte zu erzielen, wie z.B. Metallglanz, Mattierungen, Strukturen oder Färbungen. Bevorzugte Verwendungen der erfindungsgemäß beschichteten Gegenstände sind dabei im Architekturbereich, beim Innenausbau von Gebäuden oder im Möbelbau verwendete Metallbleche, Metallteile oder profilierte Metalle sowie metallische Schmuckstücke. Insbesondere können die erfindungsgemäß beschichteten metallischen Werkstücke für die Herstellung von Maschinen, Gegenständen oder Geräten für den Haushaltsbereich, den Sanitärbereich, den Klinikbereich sowie für die Lebensmittel verarbeitende oder pharmazeutische Industrie verwendet werden. Für die letztgenannten Bereiche findet hauptsächlich Edelstahl Verwendung.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungen weisen gute Beständigkeit und Verschmutzungsresistenz gegen eine Vielzahl von Agenzien auf, wie sie z.B. im Haushaltsbereich oder in der Lebensmittelindustrie vorkommen, wie schwarzer Tee, schwarze Tinte, Kondensmilch, Fruchtsäfte, Essig, Senf, Ketchup, Mayonnaise, Zwiebel, Zucker und Zuckercouleur. Die bei unbeschichteten Metalloberflächen verbleibenden fingerprints hinterlassen bei erfindungsgemäß beschichtetem Metall keine bleibenden Spuren, sondern können leicht entfernt werden. Insbesondere sind die Überzüge auch gegen saure und alkalische Reinigungsmittel wie z.B. Spülmittel, sogenannte "Stahl-Glanz"- oder Allzweckreiniger bei Temperaturen bis zu 60°C stabil. Dabei bleibt die visuelle Erscheinung der Oberfläche vollständig erhalten.

Anhand der nachfolgenden Ausführungsbeispiele soll die Erfindung näher erläutert werden, wobei die Auswahl der Beispiele keine Beschränkung des Umfanges des Erfindungsgegenstandes darstellt. Sofern nicht anders angegeben, sind alle Mengenangaben in den nachfolgenden Beispielen Gewichtsprozent bzw. Gewichtsteile bezogen auf die gesamte Zusammensetzung.

Beispiele

Bei den nachfolgenden Beschichtungen gemäß vorliegender Erfindung wurden für die Beispiele 1-9 gebürstete Edelstahlbleche verwendet. Alle Substrate wurden vor der Beschichtung mit einem wässrigen, leicht alkalischen Reiniger entfettet und anschließend getrocknet. Die Komponenten des erfindungsgemäßen Überzugsmittels wurden durch intensives Mischen in schnell laufenden Rührern homogenisiert. Das Überzugsmittel wurde mittels eines Rollcoaters oder Rakels mit einem Schichtgewicht < 5 g/m² appliziert und unter Normalatmosphäre mit UV-Strahlung (Strahlertyp Fusion VPS/I 600, H-Strahler, 240 W/cm, 100% Leistung) in einer UV-Anlage mit 20 m/min Förderbandgeschwindigkeit gehärtet.

Die einzelnen Beispiele und Ergebnisse sind in den nachfolgenden Tabellen 1 und 2 aufgeführt (Mengen in Gewichtsteilen).

Tabelle1:

Rohstoff \ Beispiel		1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Aliphatisches Epoxyacrylat	61,9	-	-	-	-	-	-	-	-
2	Aliphatisches hexafunktionelles Urethanacrylat M _w 1000	-	56,9	56,9	56,9	-	34,0	56,9	31,5	31,6
3	Aromatisches Epoxydiacrylat M _w 460	-	-	-	-	80,8	37,0	-	34,3	34,5
4	Isobornylacrylat	30,6	35,1	35,1	35,1	-	21,1	35,1	19,4	19,5
5	Neopentylglykolpropoxylatdiacrylat	20,0	20,0	-	-	10,0	2,1	-	2,0	2,0
6	Vinyltrimethoxysilan	-	-	5,0	15,0	-	-	5,0	-	-
7	Bis-(gamma-trimethoxysilylpropyl)-amin	10,0	10,0	-	-	4,2	1,0	-	0,9	0,8
8	Saures Triacrylat (Säurezahl 150)	2,5	3,0	3,0	3,0	-	1,8	3,0	1,7	1,7
9	Phosphorsaures Acrylat (Säurezahl 300)		-	-	-	3,0	-	-	2,8	2,8
10	Fotoinitiator	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	3,0	4,5	4,6	4,7
11	Handelsübliches Biozid	-	-	-	-	-	-	0,5	-	-
12	Hydrophobe Kieselsäure	-	-	-	-	-	-	-	2,8	-
13	Nanoteiliges Al ₂ O ₃									2,4

Fotoinitiator als 1,5:1 Gemisch aus 1-Hydroxy-1-methylethyl-phenylketon und 1-Hydroxy- cyclohexylphenylketon

Messmethoden:

1. Fingerprint: Es wurde ein Fingerabdruck auf das beschichtete Blech aufgebracht und optisch beurteilt. Dieser wurde ggf. mit einem weichen trockenen Tuch weggewischt.
2. Gitterschnitt gem. DIN 53151: Mit einem Cross-Hatch Cuttermesser (Erichsen Modell 295) wurden Gitterschnitte angebracht und mit einem Klebeband überklebt, danach abgerissen und beurteilt. Analog wurde das Überkleben und Abreißen auch nach einer Wasserdampfbelastung des Schnitts durchgeführt .
3. Anschmutzung: Das beschichtete Blech wurde mit den Prüfschmutzen (schwarzer Tee, Zitronensaft, Senf, Ketchup, Mayonnaise) auf einer 5 cm² großen Fläche bedeckt und 1 Std. bei 60° C gelagert. Danach wurde das Blech mit Wasser abgespült und mit einem weichen Tuch getrocknet.
4. Lösemittelbeständigkeit: Einige Tropfen Lösemittel wurden auf das beschichtete Blech gegeben und nach etwa 5 sec. mit einem weichen Tuch entfernt. Das Aufquell- bzw. Anlöseverhalten des Überzugs wurde beurteilt.
5. Wasserdampftest: Das 90° abgewinkelte Blech wurde mit geringer Distanz über einen mit siedendem Wasser gefüllten Behälter gelegt und dort 2 Std. mit Dampf beaufschlagt.

In der nachfolgenden Tabelle 2 sind die Ergebnisse der Oberflächeneigenschaft sowie der Beständigkeitsuntersuchungen der erfindungsgemäßen Beschichtungen zusammengestellt. Die Oberflächeneigenschaften und die Kratzfestigkeit sind gut, die Empfindlichkeit gegen Fingerabdrücke sind bei allen erfindungsgemäßen Beschichtungen ebenfalls gut

Tabelle2:

Bei- spiel.	Oberflächeneigenschaft			Beständigkeit gegen				
	Finger- prints ¹⁾	Kratzfestig- keit ⁶⁾	Gitter- schnitt ²⁾	Lebens- mittel ³⁾	Milde Reiniger ³⁾	Starke Reiniger ⁷⁾	Löse- mittel ⁴⁾	Wasserdampf ⁵⁾
1	+	+	0 (0)	0	0	+	nicht bestimmt	+
2	0	+	0 (0)	+	+	+	nicht bestimmt	+
3	+	+	0 (0)	+	+	+	nicht bestimmt	0
4	+	+	0 (0)	+	+	0	+	0
5	+	+	0 (0)	+	+	+	+	+
6	+	+	0 (1)	+	+	+	+	+
7	+	+	0 (0)	+	+	+	+	0
8	+	+	0 (0)	+	+	+	+	+
9	+	+	0(0)	+	+	+	+	+

- 1) optische Begutachtung von Fingerabdrücken (fingerprints)
- 2) Benotung gem. DIN 53151; nach Wasserdampfbelastung in Klammern
- 3) Lebensmittel: Senf, Tee, Mayonnaise, Ketchup, Zitronensaft etc., milde Reiniger: Allzweckreiniger, Spülmittel etc
- 4) Es wurde mit Aceton, Leichtbenzin und Ethanol untersucht.
- 5) Um 90° gewinkelte Prüfbleche wurden 2 h mit Wasserdampf behandelt und optisch begutachtet
- 6) bestimmt mit Härteprüfstab 318, Fa. Erichsen
- 7) Reiniger: Backofenreiniger, Ceranreiniger etc.

Beispiele 10-12

Mit dem Überzugsmittel aus dem Beispiel 9 wurden zusätzliche Substrate beschichtet und geprüft :

Beispiel	Substrat (gebürstet)	Schicht- Dicke	Optik	Reiniger	Fingerprint
10	Messing (MS 39)	5 μ m	i.O.	+	+
11	AlMg1	5 μ m	i.O.	+	+
12	Kupfer	5 μ m	i.O.	0	+

Patentansprüche

- 1.) Überzugsmittel zum Beschichten von metallischen Substraten, das in einem Temperaturbereich von 0 bis 90°C eine Viskosität kleiner als 1000 mPas aufweist, enthaltend
 - a) 40 bis 90 Gew.-% mindestens eines oligomeren linearen oder verzweigten Epoxy-, Polyester-, Polyether- und/oder Polyurethan-(Meth)acrylats,
 - b) 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-% mindestens einer monofunktionellen flüssigen (Meth)acrylat- oder di-, tri-, oder poly(Meth)acrylatverbindung,
 - c) 0,1 bis 20 Gew.-% mindestens einer saure Gruppen enthaltenden (Meth)acrylatverbindung, sowie
 - d) 0,1 bis 20 Gew.-% lacktechnische Hilfsstoffe wie Haftvermittler, Verlaufsmittel, Entschäumer und/oder Lichtschutzmittel, sowie Fotoinitiatoren.
- 2.) Überzugsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Viskosität in einem Temperaturbereich von 15 bis 70°C kleiner 300 mPas beträgt, und zusätzlich 0 bis 20 Gew.-% eines weiteren funktionelle Gruppen enthaltendes Di- oder Tri-Alkoxysilans enthält.
- 3.) Überzugsmittel nach Anspruch 1 oder 2, enthaltend als Komponente c) phosphorsaure oder phosphonsaure (Meth)acrylatverbindungen.
- 4.) Überzugsmittel nach Anspruch 1 bis 3, enthaltend zusätzlich Pigmente und/oder Farbstoffe, insbesondere hochdisperse Kieselsäure und/oder Aluminiumoxid.
- 5.) Überzugsmittel nach Anspruch 1 bis 4, enthaltend zusätzlich ein biozid wirkendes Mittel.
- 6.) Verfahren zum Beschichten einer Metalloberfläche mit einem Überzugsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
 - a) Die Oberfläche gegebenenfalls gereinigt und entfettet wird,

- b) Ein Überzugsmittel in einer Schichtdicke zwischen 0,5 bis 20 μm aufgetragen wird, und
 - c) Der Überzug danach mittels energiereicher Strahlung vernetzt wird.
- 7.) Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass als metallische Oberfläche ein Material auf Basis von Eisenwerkstoffen, Stahl und legiertem Stahl, Leichtmetallen, Buntmetallen oder Edelmetallen ausgewählt wird.
- 8.) Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass als energiereiche Strahlung UV-Strahlung angewendet wird, bevorzugt mit einer Wellenlänge von 150 bis 800 nm, besonders bevorzugt von 200 bis 450 nm.
- 9.) Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Überzugsmittel mit weniger als 10 μm Trockenschichtdicke, bevorzugt weniger als 5 μm aufgetragen wird.
- 10.) Verfahren nach Anspruch 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Überzugsmittel durch Fluten, Abquetschen, Walzenauftrag, Abstreifer, airless, air-assisted oder elektrostatisches Spritzen aufgetragen wird.
- 11.) Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat bandförmig ist und durch Walzenauftragsverfahren beschichtet wird.
- 12.) Verfahren nach Anspruch 6 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass sich das beschichtete Substrat bei der Vernetzung in einer sauerstoffarmen oder -freien Atmosphäre befindet.
- 13.) Verfahren nach Anspruch 6 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass nach der Applikation des Überzugsmittels eine Folie aufgebracht wird und danach das Überzugsmittel vernetzt wird.

- 14.)Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Folie aus Polyethylen, Polypropylen, PET oder Gemischen davon besteht und abtrennbar von der ausgehärteten Beschichtung ist.
- 15.)Verfahren nach Anspruch 6 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat nach der Beschichtung mechanisch in eine andere Form gebracht wird.
- 16.)Verfahren nach Anspruch 6 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass nach dem Reinigen keine Primer- oder Vorbehandlungsschicht auf das Substrat aufgetragen wird.
- 17.)Verwendung eines Beschichtungsmittels, enthaltend
- a) mindestens ein flüssiges oligomeres, lineares oder verzweigtes Epoxy-, Polyester, Polyether- und/oder Urethan(meth)acrylat
 - b) ein Gemisch aus b1) mindestens einem niedrig viskosen monofunktionellen (Meth)acrylat, Di- oder Poly-(Meth)acrylat, und b2) gegebenenfalls einem zusätzliche funktionelle Gruppen enthaltenden Alkoxysilan
 - c) mindestens einen radikalischen Fotoinitiator
 - d) sowie weitere lacktechnische Hilfsstoffe und Additive,
- zur Herstellung von dünnen, reinigungsfesten Beschichtungen für metallische Oberflächen
- 18.)Verwendung nach Anspruch 17 dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich eine saure Gruppen enthaltende (Meth)acrylatverbindung enthalten ist.
- 19.)Verwendung nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge der saure Gruppen enthaltenden (Meth)acrylatverbindung zwischen 0,1 bis 20 Gew.-% liegt.

- 20.) Verwendung nach Anspruch 17 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass eine biozid wirkende Komponente im Überzugsmittel enthalten ist.
- 21.) Verwendung nach Anspruch 17 bis 20 dadurch gekennzeichnet, dass Pigmente oder Farbstoffe im Überzugsmittel enthalten ist
- 22.) Verwendung nach Anspruch 21 dadurch gekennzeichnet, dass Siliziumdioxid und / oder Aluminiumoxid als Pigment im Überzugsmittel enthalten ist
- 23.) Gegenstand beschichtet gemäß Anspruch 6 zur Verwendung im Architekturbereich, beim Innenausbau von Gebäuden, im Möbelbau sowie für Schmuckanwendungen oder von Geräten für den Haushaltsbereich
- 24.) Gegenstand beschichtet gemäß Anspruch 6 zur Verwendung zur Herstellung von Maschinen und Geräten sowie zur Verkleidung von Wänden, Decken und Fußböden für den Haushalts-, Sanitär- und Klinikbereich sowie für die Lebensmittel verarbeitende oder pharmazeutische Industrie.

Zusammenfassung

"UV-härtende anti-fingerprint Beschichtungen"

Verfahren zur Herstellung von dünnen, hydrolysebeständigen, kratzfesten und Schmutz abweisenden Überzügen auf Metall oder Kunststoffoberflächen, wobei die Überzugsmittel unmittelbar auf die gereinigte Metalloberfläche aufgetragen werden können und danach durch energiereiche Strahlung insbesondere UV-Strahlung vernetzt werden. Die Substrate können als Band beschichtet werden und erst danach in die gewünschte äußere Form gebracht werden. Derartig beschichtete Substrate sind nicht mehr anfällig gegen Anschmutzungen durch Lebensmittel, Reinigungsmittel oder Fingerabdrücke und können auch antibakteriell ausgerüstet sein. Daher eignen sich so beschichtete Gegenstände zur Verwendung im Architekturbereich, beim Innenausbau von Gebäuden, im Möbelbau sowie für Schmuckanwendungen, sowie insbesondere im Haushalt, im Sanitärbereich, im Klinikbereich und in der Lebensmittel verarbeitenden und der pharmazeutischen Industrie